

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-161264

(43)Date of publication of application : 04.06.2002

X

(51)Int.Cl. C09K 3/10
C08J 3/24
C08J 5/00
C08K 3/00
C08K 5/14
C08L 23/06
C08L 27/12
C08L101/00
F16J 15/20
H01L 21/205
H01L 21/3065

(21)Application number : 2000-358196 (71)Applicant : MITSUBISHI CABLE IND LTD

(22)Date of filing : 24.11.2000 (72)Inventor : KAWAHIGASHI MASAKI
KEIJO NOBUO
KOBIKI KAZUHIKO
KAWASHIMA SEIGO

(54) PLASMA-RESISTANT SEAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a plasma-resistant seal which has an excellent oxygen plasma-resistant characteristic.

SOLUTION: This plasma-resistant seal is characterized by cross-linking a fluororubber-based composition prepared by adding a crystalline resin to a fluororubber. Therein, inorganic substances are preferable minimized to an amount of ≤ 1 pt.wt. per 100 pts.wt. of the fluororubber. The crystalline resin is especially polyethylene, and a preferable embodiment is that the fluororubber-based composition is cross-linked with an organic peroxide. The plasma-resistant seal is optimal to a seal for a semiconductor-fabricating device.

(b) (4) in my att. (b) (4) in my att.

*** NOTICES ***

JPO and INPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]A plasma-proof nature seal constructing a bridge in a fluorocarbon rubber system constituent in which it comes to add crystalline polymer to fluorine system rubber.

[Claim 2]A plasma-proof nature seal of an application for patent having carried out the fluorine system rubber 100 weight-section pair, and cheating out of an inorganic substance to one or less weight section given in the 1st paragraph of a range.

[Claim 3]Fluorine system rubber A vinylidene fluoride hexafluoride propylene copolymer, A vinylidene fluoride propylene- hexafluoride tetrafluoroethylene copolymer, A fluoridation vinylidene-perfluoro vinyl ether tetrafluoroethylene copolymer, The 1st paragraph of a range of an application for patent of a fluoridation vinylidene-propylene-tetrafluoroethylene copolymer and a propylene-tetrafluoroethylene copolymer which can choose from a kind at least and is disclosed, or a plasma-proof nature seal given in the 2nd paragraph.

[Claim 4]A plasma-proof nature seal the 1st paragraph of a range of an application for patent which crystalline polymer is polyethylene and is characterized by constructing a bridge over a fluorocarbon rubber system constituent with organic peroxide - given in the 3rd paragraph.

[Claim 5]A plasma-proof nature seal the 1st paragraph of a range of an application for patent whose plasma-proof nature seal is a seal for semiconductor manufacturing devices - given in the 4th paragraph.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention] This invention relates to the seal for semiconductor manufacturing devices excellent in acid-proof matter plasma nature in more detail about a plasma-proof nature seal.

[0002]

[Description of the Prior Art] The seal for semiconductor manufacturing devices which needs plasma-proof nature, It is applied as a seal used for the working chamber for processing making a thin film etch or form in the surfaces, such as a silicon wafer which is a substrate of a semiconductor, etc., etc., and on this seal. To deteriorate by plasma at the time of seal use besides heat resistance and low gas permeation nature, to become dust, and not to pollute to a semiconductor substrate is demanded.

[0003] There are a fluorinated elastomer and a silicone series elastomer as an elastomer used for the conventional seal for semiconductor manufacturing devices. The acid-accepting agent of an inorganic system which contains heavy metals, such as magnesium oxide, magnesium hydroxide, and a lead oxide system, in order to usually blend a polyol cross linking agent and an amine cross linking agent and for a fluorine elastomer to further usually construct a bridge efficiently is blended. In order to raise tensile strength, a pace of expansion, and a compression set property, carbon black etc. are blended as a reinforcing agent.

[0004] These seals at the time of the etching process to a silicon wafer. Since it is carried out under a plasma treatment condition under oxygen environment and will be exposed to the state where oxygen gas was excited, if it puts in another way, It becomes weak that it is easy to deteriorate, and a seal deterioration thing disperses, there is a problem of polluting a silicon wafer, and it was not able to be said that it had sufficient characteristic to apply to the seal for manufacturing installations of the semiconductor which dislikes detailed product tampering

extremely.

[0005]As a seal which solves such a problem, one to silica 50 weight section is blended to fluorine elastomer 100 weight section, and there is a seal which vulcanized metallic compounds and the constituent which reduced carbon with organic peroxide (JP,6-302527,A).

[0006]However, a compression set is large even if it is a seal using this constituent, There were weight loss of the seal under plasma irradiation conditions and a problem that the life as a seal was short when it is large, there is still a problem which pollutes the inside of a semiconductor manufacturing device by the raising dust from a seal and it applies to the seal for semiconductor manufacturing devices.

[0007]There is a vinylidene fluoride hexafluoride propylene copolymer or a seal which reached and vulcanized the vinylidene fluoride propylene- hexafluoride tetrafluoroethylene copolymer with organic peroxide as ozone resistance fluorocarbon rubber (JP,8-151450,A). However, even if it was a seal using this constituent, there was still a problem that there was only no compression set property which can be applied to a semiconductor manufacturing device. There was also a problem that the life as a seal was short under the severe service condition of the bottom of a plasma irradiation condition.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]An object of this invention is to provide the seal for semiconductor manufacturing devices excellent in acid-proof matter plasma nature and a compression set property.

[0009]

[Means for Solving the Problem]An aforementioned problem is solved with a plasma-proof nature seal constructing a bridge in a fluorocarbon rubber system constituent in which it comes to add crystalline polymer to (1) fluorine-system rubber. In this case, a fluorine system rubber 100 weight-section pair is carried out, and, as for an inorganic substance, it is preferred to cheat to one or less weight section. Fluorine system rubber A vinylidene fluoride hexafluoride propylene copolymer, A vinylidene fluoride propylene- hexafluoride tetrafluoroethylene copolymer, A thing of a fluoridation vinylidene-perfluoro vinyl ether tetrafluoroethylene copolymer, a fluoridation vinylidene-propylene-tetrafluoroethylene copolymer, and a propylene-tetrafluoroethylene copolymer for which a kind is used at least is preferred. Especially crystalline polymer is polyethylene and a fluorocarbon rubber system constituent has a preferred mode over which the bridge was constructed with organic peroxide. A plasma-proof nature seal of this invention is the best for a seal for semiconductor manufacturing devices.

[0010]

[Embodiment of the Invention]As fluorine system rubber used by this invention, can use a publicly known thing, for example, as 2 element-system fluorocarbon rubber, As a vinylidene fluoride hexafluoride propylene copolymer and 3 element-system fluorocarbon rubber, As a

vinylidene fluoride propylene- hexafluoride tetrafluoroethylene copolymer, a fluoridation vinylidene-perfluoro vinyl ether tetrafluoroethylene copolymer, and perfluoro system fluorocarbon rubber, As a tetrafluoroethylene perfluoro vinyl ether copolymer and propylene system fluorocarbon rubber, As a fluoridation vinylidene-propylene-tetrafluoroethylene copolymer, a propylene-tetrafluoroethylene copolymer, and ethylene system fluorocarbon rubber, A tetrafluoroethylene perfluoro vinyl ether copolymer etc. are mentioned as a perfluoro vinyl ether ethylene-tetrafluoroethylene copolymer and Per Rollo system fluorocarbon rubber. Although a publicly known material can be used for such materials, and may be independently used for them and it may use together, preferably in respect of acid-proof matter plasma nature in these, A vinylidene fluoride hexafluoride propylene copolymer, a vinylidene fluoride propylene- hexafluoride tetrafluoroethylene copolymer, They are a fluoridation vinylidene-perfluoro vinyl ether tetrafluoroethylene copolymer, a fluoridation vinylidene-propylene-tetrafluoroethylene copolymer, and a propylene-tetrafluoroethylene copolymer. Especially the thing for which a vinylidene fluoride hexafluoride propylene copolymer or a fluoridation vinylidene-perfluoro vinyl ether tetrafluoroethylene copolymer is used from a point of acid-proof matter plasma nature and a compression set is preferred.

[0011]As crystalline polymer, polyethylene, polypropylene, polystyrene, polyphenylene oxide, poly(methyl acrylate), ethyl polymethacrylate, polyethylene terephthalate, etc. can be illustrated. In particular, the point of acid-proof matter plasma nature to polyethylene is preferred. The degree of crystallinity of the crystalline polymer as used in the field of this invention was computed by the following formulas from the density measured with the density gradient tube method of JIS K 7112.

[0012]Degree-of-crystallinity = $\{dc (d-da)\}/\{d (dc-da)\} \times 100 (\%)$

As for a density measurement value and dc, in d, crystalline density and da are amorphism densities. [0013]The degree of crystallinity of crystalline polymer is 30 to 50% preferably 20 to 60%. When a degree of crystallinity is in the tendency for acid-proof matter plasma nature to fall, in less than 20% and exceeds 60%, it is in the tendency for a compression set to fall.

[0014]in this invention, the rate that crystalline polymer is added to fluorine system rubber receives fluorine system rubber 100 weight section -- amount part of crystalline polymer duplexs - it is five to 25 weight section especially preferably four to 30 weight section preferably 40 weight section. If less than the amount part of duplexs, it is in the tendency for acid-proof matter plasma nature to fall, and when 40 weight sections are exceeded, it is in the tendency for a compression set to fall.

[0015]As a crosslinking method, they are organic peroxide bridge construction, amine vulcanization, polyol vulcanization, etc. A publicly known method is employable. As organic peroxide, can use a publicly known thing and For example, benzoyl peroxide, The 1,1-bis-t-butyl-peroxy 3 and 3, 5-trimethylcyclohexane, An 1,1-bis(tert-butyl peroxide)cyclododecane, n-

butyl-4,4-bis-t-butyl par oxygen bar RERETO, Dicumyl peroxide, t-butyl par OKISHIBENZOETO, di-(t-butyl-oxy)m-di-isopropylbenzene, 2,5-dimethyl-2,5-di-t-butyl peroxyhexane, and 2,5-dimethyl- 2,5-t-butyl par OKISHIHEKISHIN etc. are mentioned. organic peroxide receives fluorine system rubber 100 weight section -- one to organic peroxide 10 weight section -- desirable -- **** for 1 - 5 weight sections. Sufficient bridge construction is not carried out to it being less than one weight section of organic peroxide, but it becomes easy to produce raising dust. Since it will become lacking in elasticity if more than ten weight sections, sealing nature worsens.

[0016]In order to obtain good sealing nature to the constituent used for the plasma-proof nature seal in this invention, it is preferred to add a bridge construction auxiliary agent. As a bridge construction auxiliary agent, N,N'-m-phenyl dimaleimido, triaryl cyanurate, Diallyl fumarate, diallyl phthalate, tetra allyloxy ethane, Ethylene glycol acrylate, triethylene glycol acrylate, Triethylene glycol dimethacrylate, tetra ethylene glycol dimethacrylate, poly ethylene glycol dimethacrylate, TORIMECHI roll propene trimetaacrylate, etc. are illustrated. As a desirable bridge construction auxiliary agent, they are N,N'-m-phenyl dimaleimido and triaryl cyanurate. The loadings of this bridge construction auxiliary agent A tetrafluoroethylene perfluoro alkyl ether copolymer, As opposed to at least one sort or two sorts or more of 100 weight sections, a hexafluoropropylene vinylidene fluoride copolymer and a hexafluoropropylene vinylidene fluoride tetrafluoroethylene copolymer, a bridge construction auxiliary agent -- it is 0.5 to 5 weight section preferably 0.1 to 10 weight section.

[0017]Although other crosslinking methods which can be adopted by this invention include amine vulcanization, polyol vulcanization, etc., The point of reducing the problem which a metallic oxide is used as an acid-accepting agent in amine vulcanization and polyol vulcanization, the organic matter of a seal composition deteriorates by plasma irradiation, and the inorganic substance in a sealant exposes to organic peroxide bridge construction is preferred. [0018]In this invention, a fluorine system rubber 100 weight-section pair is carried out, and, as for an inorganic substance, it is preferred to cheat to one or less weight section.

That is, if an inorganic substance is blended, by plasma irradiation, the organic matter of a seal composition will deteriorate and the inorganic substance in a sealant will be exposed. Since the problem to carry out may arise, As for an inorganic substance, when considering it as the seal for semiconductor manufacturing devices which dislikes especially product tampering, a fluorine system rubber 100 weight-section pair is carried out, and it is preferred to cheat to one or less weight section, and to control scattering of an inorganic substance.

[0019]What is necessary is to fabricate the seal for semiconductor manufacturing devices in this invention by publicly known methods, such as compression molding and extrusion molding, and just to vulcanize it by a publicly known method.

[0020]An example is used for below and the effect of this invention is explained to it.

[Example 1] As opposed to vinylidene fluoride hexafluoride propylene copolymer 100 weight section, The constituent which blended polyethylene 5 weight section of 50% of a degree of crystallinity and the amount part of JIKUMIRU peroxide duplexs was kneaded with a kneader and an open roll, and after carrying out the press cure for 20 minutes and carrying out O ring shaping at 165 **, secondary vulcanization of 24 hours was performed at 230 more **. Each characteristic test of acid-proof matter plasma nature and a compression set was done for this O ring by the following method.

[0021]1) The O ring created with the acid-proof matter plasma nature described method was exposed under the following plasma irradiation condition, and the mass percentage reduction before and behind that was investigated.

[Plasma irradiation conditions] The output 300W, irradiation time 2 hours.

2) The O ring created with the dusting-characteristics described method was exposed under the following plasma irradiation condition, and the number of particle was counted.

[Plasma irradiation conditions] The output 1300W, irradiation time 1 hour.

3) After heating the O ring created with the compression set described method at 200 ** for 70 hours, the compression set was measured by ASTM D1414.

[0022][Example 2] The vinylidene fluoride hexafluoride propylene copolymer of Example 1 Fluoridation vinylidene-perfluoro vinyl ether tetrafluoroethylene copolymer, O ring shaping of the polyethylene 5 weight section of 50% of a degree of crystallinity was carried out like Example 1 except having used polyethylene 3 weight section of 45% of the degree of crystallinity.

[0023][Example 3] O ring shaping of the vinylidene fluoride hexafluoride propylene copolymer of Example 1 was carried out like Example 1 except having used polypropylene 10 weight section of 45% of the degree of crystallinity for the propylene-tetrafluoroethylene copolymer and polyethylene 5 weight section of 50% of the degree of crystallinity. [0024][Example 4] The vinylidene fluoride hexafluoride propylene copolymer of Example 1 Perfluoro vinyl ether ethylene-tetrafluoroethylene copolymer, O ring shaping of the polyethylene 5 weight section of 50% of a degree of crystallinity was carried out like Example 1 except having used polyethylene 20 weight section of 35% of the degree of crystallinity.

[0025][Comparative example 1] O ring shaping was carried out like Example 1 using the vinylidene fluoride hexafluoride propylene copolymer except not adding polyethylene 5 weight section of 50% of a degree of crystallinity.

[0026][Comparative example 2] O ring shaping was carried out like Example 1 except having replaced with polyethylene 5 weight section of 50% of a degree of crystallinity, and having replaced with silica 30 weight section using the vinylidene fluoride hexafluoride propylene copolymer.

[0027]Below, the evaluation result of Example 1 - Example 4, and the comparative examples 1

and 2 was shown.

[evaluation result] Mass percentage reduction The number of particle . Compression set example 1 1000 15% 12% example 2 1100 20% 10% example 3 1000 20% 30% example 4 900 25% 30% comparative example 1 1000 40% 12% comparative example 2 10000 25% 20%[0028]

[Effect of the Invention]According to this invention, it can be considered as the seal excellent in acid-proof matter plasma nature and compression set characteristics, and is especially the optimal as a seal for semiconductor manufacturing devices. Therefore, since it has the stability outstanding to oxygen plasma if the seal of this invention is used, even if it is under this condition, it is not generated by the foreign matter from this seal. For this reason, even if it applies as a sealant of a semiconductor manufacturing device which dislikes product tampering, it does not adhere to the silicon wafer of a semiconductor substrate, but the poor semiconductor products by foreign matter adhesion decrease in number. Since reinforcement of the seal was attained, the maintenance of a seal reduces.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-161264

(P2002-161264A)

(43) 公開日 平成14年6月4日(2002.6.4)

(51) Int. CL'	識別記号	F I	7-73-1*(参考)
C 09 K 3/10		C 09 K 3/10	M 3 J 0 4 3
			Z 4 F 0 7 0
C 08 J 3/24	CEW	C 08 J 3/24	CEWZ 4 F 0 7 1
5/00		5/00	4 H 0 1 7
C 08 K 3/00		C 08 K 3/00	4 J 0 0 2

審査請求 未請求 請求項の数 5 OL (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-358196(P2000-358196)

(71) 出願人 000003263

三菱電線工業株式会社

兵庫県尼崎市東向島西之町8番地

(22) 出願日 平成12年11月24日(2000.11.24)

(72) 発明者 川東 正記

和歌山県有田市笑易663番地 三菱電線工業株式会社笑易製作所内

(72) 発明者 廣上 伸羅

和歌山県有田市笑易663番地 三菱電線工業株式会社笑易製作所内

(72) 発明者 木挽 一彦

和歌山県有田市笑易663番地 三菱電線工業株式会社笑易製作所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐プラズマ性シール

(57) 【要約】

【課題】 本発明の目的は、耐酸素プラズマ特性に優れた耐プラズマ性シールを提供することである。

【解決手段】 上記課題は、フッ素系ゴムに対して結晶性樹脂が添加されてなるフッ素ゴム系組成物を架橋したこととする耐プラズマ性シールによって解決される。この場合、フッ素系ゴム100重量部に対して、高分子は1重量部以下にせしめることが好ましい。特に、結晶性樹脂はポリエチレンであり、かつフッ素ゴム系組成物は有機過酸化物にて架橋された態様が好ましい。本発明の耐プラズマ性シールは半導体製造装置用シールに最適である。

JP,2002-161264,A

STANDARD ZOOM-UP ROTATION No Rotation REVERSAL

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-161264

(P2002-161264A)

(43)公開日 平成14年6月4日(2002.6.4)

(51)Int.Cl'	識別記号	F I	チ-ク-ド*(参考)
C 09 K 3/10		C 09 K 3/10	M 3 J 0 4 3
			Z 4 F 0 7 0
C 08 J 3/24	CEW	C 08 J 3/24	CEWZ 4 F 0 7 1
5/00		5/00	4 H 0 1 7
C 08 K 3/00		C 08 K 3/00	4 J 0 0 2
	審査請求 未請求 請求項の数 5 OL (全 5 頁)		最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-358196(P2000-358196)

(22)出願日 平成12年11月24日(2000.11.24)

(71)出願人 000003263

三菱電線工業株式会社

兵庫県尼崎市東向島西之町8番地

(72)発明者 川東 正記

和歌山県有田市美島663番地 三菱電線工業株式会社美島製作所内

(72)発明者 鹿上 伸雄

和歌山県有田市美島663番地 三菱電線工業株式会社美島製作所内

(72)発明者 木挽 一彦

和歌山県有田市美島663番地 三菱電線工業株式会社美島製作所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 耐プラズマ性シール

(57)【要約】

【課題】 本発明の目的は、耐酸素プラズマ特性に優れた耐プラズマ性シールを提供することである。

【解決手段】 上記課題は、フッ素系ゴムに対して結晶性樹脂が添加されてなるフッ素ゴム系組成物を架橋したことを特徴とする耐プラズマ性シールによって解決される。この場合、フッ素系ゴム100重量部に対して、無機物は1重量部以下にせしめることが好ましい。特に、結晶性樹脂はポリエチレンであり、かつフッ素ゴム系組成物は有機過酸化物にて架橋された態様が好ましい。本発明の耐プラズマ性シールは半導体製造装置用シールに最適である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フッ素系ゴムに対して結晶性樹脂が添加されてなるフッ素ゴム系組成物を架橋したことを特徴とする耐プラズマ性シール。

【請求項2】 フッ素系ゴム100重量部に対して、無機物は1重量部以下にせしめたことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の耐プラズマ性シール。

【請求項3】 フッ素系ゴムが、フッ化ビニリデン-六フッ化プロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-六フッ化プロピレン-四フッ化エチレン共重合体、フッ化ビニリデン-バーフルオロビニルエーテル-四フッ化エチレン共重合体、フッ化ビニリデン-プロピレン-四フッ化エチレン共重合体、プロピレン-四フッ化エチレン共重合体の少なくとも一種から選ばれてなる特許請求の範囲第1項または第2項記載の耐プラズマ性シール。

【請求項4】 結晶性樹脂はポリエチレンであり、かつフッ素ゴム系組成物は有機過酸化物にて架橋されたことを特徴とする特許請求の範囲第1項～第3項記載の耐プラズマ性シール。

【請求項5】 耐プラズマ性シールが半導体製造装置用シールである特許請求の範囲第1項～第4項記載の耐プラズマ性シール。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、耐プラズマ性シールに関し、さらに詳しくは、耐酸素プラズマ性に優れた半導体製造装置用シールに関する。

【0002】

【従来技術】 耐プラズマ性が必要な半導体製造装置用シールは、半導体の基板であるシリコンウェハー等の表面にエッティング、あるいは薄膜を形成させるなどの処理をするための加工室等に用いられるシールとして適用され、このシールには、耐熱性、低ガス透過性の他、シール使用時にプラズマにより劣化し、塵となって半導体基板へ汚染しないことが要求されている。

【0003】 従来の半導体製造装置用シールに用いられるエラストマーとしては、フッ素系エラストマー、シリコーン系エラストマーがある。フッ素エラストマーは、通常、ポリオール架橋剤やアミン架橋剤が配合され、さらに通常は架橋を効率的に行う目的で酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、酸化鉛系等の重金属を含む無機系の受酸剤が配合される。また、引張強さ、伸び率、及び圧縮永久歪み特性を向上させるために、補強剤としてカーボンブラックなどが配合される。

【0004】 これらのシールは、シリコンウェハーへのエッティング処理時等には、酸素雰囲気下でプラズマ処理条件下にされるので、換言すると、酸素ガスが励起された状態にさらされるため、劣化しやすく脆くなり、シール劣化物が飛散してシリコンウェハーを汚染する等の問題があり、微細な異物混入を極端に嫌う半導体の製造装

置用シールに適用するには十分な特性を有しているとは言えなかった。

【0005】 このような問題を解決するシールとして、ふっ素エラストマー100重量部に対して、シリカ1～50重量部を配合し、金属化合物、カーボンを低減させた組成物を有機過酸化物にて加硫したシールがある（特開平6-302527）。

【0006】 しかしながら、この組成物を用いたシールであっても、圧縮永久歪みが大きく、またプラズマ照射条件下でのシールの重量減少も大きく、すなわちシールからの発塵により半導体製造装置内部を汚染する問題が依然あり、また半導体製造装置用シールに適用する場合には、シールとしての寿命が短いという問題もあった。

【0007】 また、耐オゾン性フッ素ゴムとして、フッ化ビニリデン-六フッ化プロピレン共重合体、または、及び、フッ化ビニリデン-六フッ化プロピレン-四フッ化エチレン共重合体を有機過酸化物にて加硫したシールがある（特開平8-151450）。しかしながら、この組成物を用いたシールであっても、半導体製造装置に適用しうるだけの圧縮永久歪み特性がないという問題が依然あった。また、プラズマ照射条件下という過酷使用条件下では、シールとしての寿命が短いという問題もあった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、耐酸素プラズマ性、圧縮永久歪み特性に優れた半導体製造装置用シールを提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】 上記課題は、（1）フッ素系ゴムに対して結晶性樹脂が添加されてなるフッ素ゴム系組成物を架橋したことを特徴とする耐プラズマ性シールによって解決される。この場合、フッ素系ゴム100重量部に対して、無機物は1重量部以下にせしめることができ。また、フッ素系ゴムは、フッ化ビニリデン-六フッ化プロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-六フッ化ビニリデン-バーフルオロビニルエーテル-四フッ化エチレン共重合体、フッ化ビニリデン-プロピレン-四フッ化エチレン共重合体、プロピレン-四フッ化エチレン共重合体の少なくとも一種を用いることが好ましい。特に、結晶性樹脂はポリエチレンであり、かつフッ素ゴム系組成物は有機過酸化物にて架橋された様様が好ましい。本発明の耐プラズマ性シールは半導体製造装置用シールに最適である。

【0010】

【発明の実施の形態】 本発明で用いるフッ素系ゴムとして、公知のものを用いることができ、例えば、2元系フッ素ゴムとして、フッ化ビニリデン-六フッ化プロピレン共重合体、3元系フッ素ゴムとして、フッ化ビニリデン-六フッ化プロピレン-四フッ化エチレン共重合体、

フッ化ビニリデン-バーフルオロビニルエーテル-四フッ化エチレン共重合体、バーフルオロ系フッ素ゴムとして、四フッ化エチレン-バーフルオロビニルエーテル共重合体、プロピレン系フッ素ゴムとして、フッ化ビニリデン-プロピレン-四フッ化エチレン共重合体、プロピレン-四フッ化エチレン共重合体、エチレン系フッ素ゴムとして、バーフルオロビニルエーテル-エチレン-四フッ化エチレン共重合体、バーロロ系フッ素ゴムとして、テトラフロロエチレン-バーフルオロビニルエーテル共重合体などが挙げられる。これらの材料は、公知の材料を用いることができ、また単独で用いてもよく、また併用してもよいが、これらの中で、耐酸素プラズマ性の点で好ましくは、フッ化ビニリデン-六フッ化プロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-六フッ化プロピレン-四フッ化エチレン共重合体、フッ化ビニリデン-バーフルオロビニルエーテル-四フッ化エチレン共重合体、フッ化ビニリデン-プロピレン-四フッ化エチレン共重合体、プロピレン-四フッ化エチレン共重合体である。

耐酸素プラズマ性、圧縮永久歪みの点から、フッ化ビニリデン-六フッ化プロピレン共重合体、または、フッ化ビニリデン-バーフルオロビニルエーテル-四フッ化エチレン共重合体を用いることが特に好ましい。

【0011】結晶性樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリフェニレンオキシド、ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリエチレンテレフタレートなどが例示できる。特に、耐酸素プラズマ性の点からポリエチレンが好ましい。なお、本発明でいう結晶性樹脂の結晶化度はJIS K 7112の密度勾配管法によって測定した密度から、以下の式にて算出した。

$$[0012] \text{結晶化度} = (d_c (d - d_a)) / (d (d_c - d_a)) \times 100 (\%)$$

d は密度測定値、 d_c は結晶密度、 d_a は非晶密度

【0013】結晶性樹脂の結晶化度は、20～60%、好ましくは30～50%である。結晶化度が20%未満では、耐酸素プラズマ性が低下する傾向にあり、60%を超えると圧縮永久歪みが低下する傾向にある。

【0014】本発明では、フッ素系ゴムに対して結晶性樹脂が添加される割合は、フッ素系ゴム100重量部に対して、結晶性樹脂2重量部～40重量部、好ましくは4～30重量部、特に好ましく5～25重量部である。2重量部よりも少なければ、耐酸素プラズマ性が低下する傾向にあり、40重量部を超えると圧縮永久歪みが低下する傾向にある。

【0015】架橋方法としては、有機過酸化物架橋、アミン加硫、ポリオール加硫など公知の方法を採用できる。有機過酸化物としては、公知ものが使用でき、例えば、ベンゾイルバーオキシド、1,1-ビス- t -ブチル-バーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(t -ブチルバーオキシ)シクロド

カン、 n -ブチル-4,4-ビス- t -ブチルバーオキシバレート、ジクミルバーオキサイド、 t -ブチルバーオキシベンゾエト、ジ-(t -ブチル-オキシ)四-ジ-イソプロピルベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ- t -ブチルバーオキシヘキサン、2,5-ジメチル-2,5- t -ブチルバーオキシヘキシン等が挙げられる。有機過酸化物は、フッ素系ゴム100重量部に対して、有機過酸化物1～10重量部、好ましくは1～5重量部用いる。有機過酸化物1重量部未満であると、十分な架橋がされず発塵が生じやすくなる。また、10重量部よりも多いと弹性に乏しくなるため、密閉性が悪くなる。

【0016】また、本発明における耐プラズマ性シールに用いる組成物には、良好な密閉性を得るために、架橋助剤を添加することが好ましい。架橋助剤としては、N,N'- m -フェニルジマレイミド、トリアリルシアヌレート、ジアリルフマレート、ジアリルフタレート、テトラアリルオキシエタン、エチレングリコールアクリレート、トリエチレングリコールアクリレート、トリエチレングリコールジメタアクリレート、テトラエチレングリコールジメタアクリレート、ポリエチレングリコールジメタアクリレート、トリメチロールプロペントリメタアクリレート等が例示される。好ましい架橋助剤としては、N,N'- m -フェニルジマレイミド、トリアリルシアヌレートである。該架橋助剤の配合量は、テトラフルオロエチレン-バーフルオロアルキルエーテル共重合体、ヘキサフルオロプロピレン-ビニリデンフルオライド共重合体、ヘキサフルオロプロピレン-ビニリデンフルオライド-テトラフルオロエチレン共重合体の少なくとも1種または2種以上の100重量部に対して、架橋助剤0,1～10重量部、好ましくは0,5～5重量部である。

【0017】また、本発明で採用しうる他の架橋方法として、アミン加硫、ポリオール加硫などがあるが、アミン加硫、ポリオール加硫などでは受酸剤として金属酸化物が用いられプラズマ照射によって、シール組成物の有機物が劣化し、シール材中の無機物が露出する問題を低減させる点から有機過酸化物架橋が好ましい。

【0018】本発明では、フッ素系ゴム100重量部に対して、無機物は1重量部以下にせしめることができ。すなわち、無機物を配合するとプラズマ照射によって、シール組成物の有機物が劣化し、シール材中の無機物が露出する問題が生じる場合があるため、特に異物混入を嫌う半導体製造装置用シールとする場合には、フッ素系ゴム100重量部に対して、無機物は1重量部以下にせしめて無機物の飛散を抑制することが好ましい。

【0019】本発明における半導体製造装置用シールは、圧縮成形、押出成形等の公知の方法によって成形し、公知の方法により加硫すればよい。

【0020】以下に実施例を用いて本発明の効果を説明

する。

【実施例1】フッ化ビニリデン-六フッ化プロピレン共重合体100重量部に対して、結晶化度50%のポリエチレン5重量部、ジクミルバーオキシド2重量部を配合した組成物をニーダー及びオーブンロールにて混練し、165°Cで20分間プレス加硫してOリング成形した後、さらに230°Cで24時間の2次加硫を行なった。このOリングを下記方法で耐酸素プラズマ性、圧縮永久歪の各特性試験を行った。

【0021】1) 耐酸素プラズマ性

上記方法で作成したOリングを下記のプラズマ照射条件下に暴露し、その前後の質量減少率を調べた。

【プラズマ照射条件】出力300W、照射時間2時間。

2) 発塵性

上記方法で作成したOリングを下記のプラズマ照射条件下に暴露し、パーティクル数を調べた。

【プラズマ照射条件】出力1300W、照射時間1時間。

3) 圧縮永久歪み

上記方法で作成したOリングを200°Cで70時間加熱した後、ASTM D1414により圧縮永久歪みを測定した。

【0022】【実施例2】実施例1のフッ化ビニリデン-六フッ化プロピレン共重合体をフッ化ビニリデン-バーフルオロビニルエーテル-四フッ化エチレン共重合体

【評価結果】

	質量減少率	パーティクル数	圧縮永久ひずみ
実施例1	15%	1000個	12%
実施例2	20%	1100個	10%
実施例3	20%	1000個	30%
実施例4	25%	900個	30%
比較例1	40%	1000個	12%
比較例2	25%	10000個	20%

【0028】

【発明の効果】本発明によれば、耐酸素プラズマ性、圧縮永久歪特性に優れたシールとすることができます。特に半導体製造装置用シールとして最適である。したがって、本発明のシールを用いれば、酸素プラズマに対して優れた安定性を有するため、該条件下であっても、該シール※

* 体、結晶化度50%のポリエチレン5重量部を結晶化度45%のポリエチレン3重量部を用いた以外は実施例1と同様にしてOリング成形した。

【0023】【実施例3】実施例1のフッ化ビニリデン-六フッ化プロピレン共重合体をプロピレン-四フッ化エチレン共重合体、結晶化度50%のポリエチレン5重量部を結晶化度45%のポリプロピレン10重量部を用いた以外は実施例1と同様にしてOリング成形した。

【0024】【実施例4】実施例1のフッ化ビニリデン-六フッ化プロピレン共重合体をバーフルオロビニルエーテル-エチレン-四フッ化エチレン共重合体、結晶化度50%のポリエチレン5重量部を結晶化度35%のポリエチレン20重量部を用いた以外は実施例1と同様にしてOリング成形した。

【0025】【比較例1】フッ化ビニリデン-六フッ化プロピレン共重合体を用い、結晶化度50%のポリエチレン5重量部を加しない以外は実施例1と同様にしてOリング成形した。

【0026】【比較例2】フッ化ビニリデン-六フッ化プロピレン共重合体を用い、結晶化度50%のポリエチレン5重量部に代えてシリカ30重量部に代えた以外は実施例1と同様にしてOリング成形した。

【0027】以下に、実施例1～実施例4、及び比較例1、2の評価結果を示した。

※から異物が発生しない。このため、異物混入を嫌う半導体製造装置のシール材として適用しても、半導体基板のシリコンウエハーに付着せず、異物付着による不良半導体製品が減少する。また、シールの長寿命化が図られたため、シールのメンテナンスが軽減する。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	識別記号	F I	アマード(参考)
C 08 K 5/14		C 08 K 5/14	5 F 0 0 4
C 08 L 23/06		C 08 L 23/06	5 F 0 4 5
27/12		27/12	
101/00		101/00	
F 16 J 15/20		F 16 J 15/20	
H 01 L 21/205		H 01 L 21/205	

21/3065

21/302

B

(72)発明者 川島 誠五
和歌山県有田市箕島663番地 三菱電線工
業株式会社箕島製作所内

F ターム(参考) 3J043 CB14 DA03
4F070 AA13 AA23 GA05
4F071 AA15 AA26 AA26X AA27
AA27X AA76 AC08 AH12
AH19 BB03 BC05 BC07
4H017 AA03 AB07 AB12 AC01 AC16
AD03 AE02 AE05
4J002 BB032 BB122 BC032 BD121
BD131 BD141 BD151 BC052
CF062 CH072 EK036 EK046
EK056 EK066 FD140 FD146
FD150 CJ02 GQ00 GR01
5F004 BC01 BD04 DA26
5F045 AA08 BB15 EB10